

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-151103  
(43)Date of publication of application : 31.05.1994

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

(21)Application number : 04-292981

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1992

(72)Inventor : ARITA YOKO

NIIMI HIDEAKI

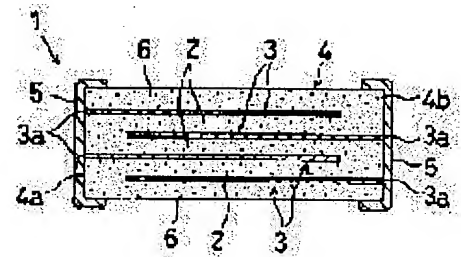
YONEDA YASUNOBU

## (54) LAMINATED SEMICONDUCTOR PORCELAIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a laminated semiconductor porcelain composition which enables a re-oxidation process to be performed at a low temperature without damaging ohmic contact when employing a metal of the Ni system for internal electrodes, and hence can decrease the resistivity and increase the temperature coefficient resistivity.

CONSTITUTION: When forming a laminated semiconductor porcelain composition having a positive resistance temperature characteristics and comprising a sintered body 4 formed by alternating placing semiconductor ceramic layers 2 and internal electrodes 3, the mol ratio Ba site/Ti site of the semiconductor porcelain 1 is made 0.99 to 1.05, part of Ba site is substituted for by Ca in the range of 5 to 40mol% converted to Ca, and manganese is added in the range of 0.005 to 1mol% converted to Mn.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3438736

[Date of registration] 13.06.2003

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151103

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01C 7/02

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-292981

(22)出願日

平成4年(1992)10月30日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 有田 陽子

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 新見 秀明

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 米田 康信

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

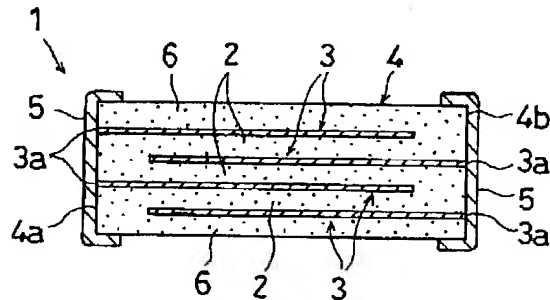
(74)代理人 弁理士 下市 努

(54)【発明の名称】 積層型半導体磁器組成物

(57)【要約】

【目的】 内部電極にNi系金属を採用する際に、オーミック接触を損なうことなく低温再酸化処理を行うことができ、ひいては比抵抗を小さくできるとともに、抵抗温度係数を向上できる積層型半導体磁器組成物を提供する。

【構成】 半導体セラミック層2と内部電極3とを交互に積層して焼結体4を形成してなる正の抵抗温度特性を有する積層型半導体磁器1を構成する場合に、該半導体磁器1のモル比Baサイト/Tiサイトを0.99~1.05とし、上記Baサイトの一部をCaに換算して5~40モル%の範囲でCaで置換するとともに、マンガンをMnに換算して0.005~1モル%の範囲で添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体セラミック層と内部電極とを交互に積層してなる正の抵抗温度特性を有する積層型半導体磁器組成物において、該半導体磁器のモル比Baサイト/Tiサイトを0.99~1.05とし、上記Baサイトの一部をCaに換算して5~40モル%の範囲でCaで置換するとともに、上記半導体磁器にマンガンをMnに換算して0.005~1モル%の範囲で含有したことを特徴とする積層型半導体磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気抵抗値が温度によって変化する正の抵抗温度特性を有する積層型半導体磁器に関し、特に内部電極にNi系金属を採用する際に、オーミック接触を損なうことなく低温再酸化処理を行うことができ、ひいては比抵抗を小さくできるとともに、抵抗温度係数を向上できるようにした半導体磁器組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】正の抵抗温度特性を有するチタン酸バリウム系半導体磁器は、キュリー点以上で抵抗値が急激に増加する特性を有しており、例えば回路の過電流保護素子として、あるいはテレビのブラウン管枠の消磁用素子等として広く利用されている。また、上記半導体磁器においては、消費電力をできるだけ抑えるために低抵抗化の要望が強く、このような要望に対応するものとして、従来、特開平3-65559号公報に提案されたものがある。これによれば、例えば室温における抵抗値が低く、かつキュリー点以上の温度における抵抗率の立ち上がり幅の大きい半導体磁器が得られる。しかし、上記従来公報による単板型の半導体磁器では、電極面積を大きくすることに限界があることから、抵抗値が1Ω以上となり、近年の低抵抗化には応えられない。

【0003】このような単板型に代わるものとして、従来、積層型の半導体磁器が提案されている。この積層型半導体磁器は、半導体セラミック層と内部電極を交互に積層してなる積層体を一体焼結して焼結体を形成してなるもので、この積層型半導体磁器によれば、内部電極の電極面積を大幅に増やすことができ、それだけ低抵抗化を可能にでき、上述の要請に応えられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記内部電極にはオーミック性、及び焼成時の耐熱性に優れた金属を採用する必要がある。このような金属として、Ni、あるいはNi系合金が有効である。しかし、このNi金属を内部電極として採用する場合、通常の単板型と同様に大気中にて焼成すると電極が酸化されてしまうという問題がある。従って、Ni金属の酸化を回避するために、還元雰囲気中で一旦セラミック層とNi電極とを同時に焼成し、この後Niが酸化されない程度の低温で再

酸化処理を行うようにしている。ところが、この再酸化処理を行う際に、セラミック層と内部電極とのオーミック接触が得られない場合があり、その結果抵抗値が上昇したり、抵抗温度係数が悪化したりするという問題があり、この点での改善が要請されている。

【0005】本発明の目的は、内部電極にNi系金属を採用して低温再酸化処理を行う際の、オーミック接触を損なうことなく抵抗値を小さくできる積層型半導体磁器組成物を提供することにある。

## 10 【0006】

【課題を解決するための手段】本件発明者らは、上記再酸化処理を行う際のオーミック接触を改善するために検討したところ、半導体磁器を構成するセラミックの組成物を規定することによってオーミック接触を向上でき、ひいては低抵抗化を実現できることに想到し、本発明を成したものである。

【0007】そこで本発明は、半導体セラミック層と内部電極とを交互に積層してなる正の抵抗温度特性を有する積層型半導体磁器組成物において、該半導体磁器のモル比Baサイト/Tiサイトを0.99~1.05とし、上記Baサイトの一部をCaに換算して5~40モル%の範囲でCaで置換するとともに、上記半導体磁器にマンガンをMnに換算して0.005~1モル%の範囲で含有したことを特徴としている。

【0008】ここで、上記Ba/Tiモル比を限定したのは、このモル比を0.99未満にすると低温で再酸化処理を行った際に抵抗の立ち上がりが見られなくなるからであり、また上記モル比が1.05を越えると室温での比抵抗が高くなるからである。また、Caの置換量を限定したのは、この量が5モル%未満でも、40モル%を越えても、低温での再酸化処理を行った場合の抵抗の立ち上がりが見られなくなるからである。さらに、上記Mnの含有量を限定したのは、0.005モル%未満では抵抗の立ち上がりが見られなくなり、1モル%を越えると室温比抵抗が高くなるからである。

## 【0009】

【作用】本発明に係る積層型半導体磁器組成物によれば、半導体磁器のモル比Baサイト/Tiサイトを0.99~1.05とし、かつBaサイトの一部をCaに置換するとともに、所定量のMnを添加したので、Ni系金属を用いて低温の再酸化処理を行う際の、半導体セラミック層と内部電極とのオーミック接触を向上でき、その結果抵抗値を小さくできるとともに、抵抗温度係数を向上できる。

## 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を図について説明する。図1及び図2は本発明の一実施例による積層型半導体磁器組成物を説明するための図である。図において、1は本実施例の積層型半導体磁器である。この半導体磁器1は直方体状のもので、チタン酸バリウムを主成分と

3

する半導体セラミック層2とNi-Pd合金からなる内部電極3とを交互に積層するとともに、これの最上部、最下部にダミーとしてのセラミック層6を重ねて積層体を形成し、該積層体を一体焼結して焼結体4を形成して構成されている。この焼結体4は、上記積層体を還元性雰囲気中にて高温焼成し、この後空気中にて低温の再酸化処理を施すことによって形成されたものである。

【0011】上記焼結体4の左、右端面4a、4bには上記各内部電極3の一端面3aのみが交互に露出しており、他の端面はセラミックス層2の内側に位置して焼結体4内に埋設されている。また、上記焼結体4の左、右端面4a、4bにはAgからなる外部電極5が被覆形成されており、該外部電極5は上記内部電極3の一端面3aに電氣的に接続されている。

【0012】そして、半導体磁器1のセラミック層2、6は、モル比Baサイト/Tiサイトが0.99~1.05の範囲内となっており、また上記Baサイトの一部をCaに換算して5~40モル%の範囲でCaで置換するとともに、上記半導体磁器にマンガンMnに換算して0.005~1モル%の範囲で含有してなる組成物により構成されている。

【0013】次に、上記半導体磁器1の一製造方法について説明する。まず、原料として、高純度のBaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>を準備し、これらの各原料を以下の組成となように調合する。

$$(Ba_{0.998-x}Ca_xLa_{0.002})_mTiO_3 + yMnO_2 + 0.01SiO_2$$

$$X=0.02\sim0.45$$

$$Y=0.00002\sim0.015$$

$$m=0.98\sim1.06$$

上記原料を、純水、及びジルコニアボールとともにポリエチレン製ボット内に入れて5時間粉碎混合した後、乾燥させて1150℃で2時間仮焼成する。

4

【0014】次いで、この仮焼成体を再度粉碎して仮焼成粉を形成し、この仮焼成粉をポリエチレン製ボットに入れ、これにジルコニアボール、可塑剤、溶液、有機バインダ及び分散剤を添加して16時間混合し、所定粘度のスラリーを得る。このスラリーをドクターブレード法により、厚さ100μmのセラミックグリーンシートに形成し、このグリーンシートを短冊状に打ち抜いて多数の半導体セラミック層2、6を形成する。

【0015】次に、上記半導体セラミック層2の上面に、Ni-Pd合金からなるペーストをスクリーン印刷して内部電極3を形成する。この内部電極3はこれの一端面3aのみがセラミック層2の端縁まで延び、他の端面は内側に位置するように形成する。

【0016】次いで、図2に示すように、上記セラミック層2と内部電極3とが交互に重なり、かつ該内部電極3の一端面3aがセラミック層2の左、右端縁に交互に露出するよう積層し、これの上面、下面にダミー用セラミック層6を重ねる。これをプレスで積層方向に加圧、圧着して積層体を形成し、該積層体をカッターで切断し、これにより縦2.3mm×横2.0mmの寸法に仕上げる。これにより、上記各内部電極3の一端面3aのみが積層体の左、右端面に露出し、残りの端面は積層体内に封入されることとなる。

【0017】次に、上記積層体をH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=3%の還元性雰囲気中にて1350℃で2時間加熱焼成した後、大気中にて800℃で2時間加熱して低温再酸化処理を施す。これにより焼結体4を得る。最後に、この焼結体4の左、右端面4a、4bにAgペーストを塗布した後、焼き付けて外部電極5を形成し、該外部電極5と上記内部電極3の一端面3aとを電氣的に接続する。これにより本実施例の正の抵抗温度特性を有する積層型半導体磁器1が製造される。

【0018】

【表1】

5				6	
	Ba/Ti比	Ca量 (モル%)	Mn量 (モル%)	抵抗値 ( $\Omega$ )	$\rho_{250}/\rho_{25}$
*	0.98	20	0.05	0.40	0.5
	0.99	20	0.05	0.45	16.5
	1.03	20	0.05	0.68	86.7
	1.05	20	0.05	0.91	50.3
*	1.06	20	0.05	2.01	27.3
*	1.03	2	0.05	0.42	0.2
	1.03	5	0.05	0.43	8.6
	1.03	20	0.05	0.68	86.7
	1.03	40	0.05	0.72	12.5
	1.03	45	0.05	0.95	0.8
	1.03	20	0.002	0.42	0.6
	1.03	20	0.005	0.45	13.8
	1.03	20	0.01	0.51	25.8
	1.03	20	0.05	0.68	86.7
	1.03	20	0.5	0.74	51.3
*	1.03	20	1.0	0.88	41.3
	1.03	20	1.5	3.32	19.2

【0019】表1は、本実施例の半導体磁器1の効果を確認するために行った特性試験の結果を示す。この試験は、表に示すように、Ba/Ti比を0.98~1.06の範囲で変化させた。またCaの置換量を2~45モル%の範囲で変化させるとともに、Mnの添加量を0.002~1.5モル%の範囲で変化させて上述の方法により多数の試料を製造した。そして、この各試料の常温(25℃)における比抵抗値( $\Omega$ )、及び0~250℃における抵抗変化率( $\rho_{250}/\rho_{25}$ )を測定して行った。なお、表中、\*印は本発明の範囲外を示す。

【0020】表1からも明らかなように、Ba/Ti比を0.98とした場合は、抵抗値は0.4 $\Omega$ 以下と低いものの、抵抗変化率では0.5%と小さく抵抗の立ち上がりが見られない。またBa/Ti比を1.06とした場合は、室温抵抗値が2.01 $\Omega$ 以上と大きくなっている。さらに、Ca量を2モル%、及び45モル%とした場合は、各試料とも抵抗変化率が0.2%、0.8%と小さく抵抗の立ち上がりが見られない。さらにまた、Mn量を0.002モル%とす\*

ると抵抗の立ち上がりがなく、逆に1.5モル%を越えると室温での比抵抗値が3.32 $\Omega$ と大きくなっている。

【0021】これに対して、Ba/Ti比が0.99~1.05で、Ca量が2~40モル%で、かつMn量が0.005~1モル%の本発明範囲内の各試料では、何れも室温での比抵抗値は0.43~0.91 $\Omega$ と1 $\Omega$ 以下となっており、しかも抵抗変化率は8.6~86.7%と向上している。このように本実施例によれば、半導体磁器の組成を上述のように構成することにより、Ni合金を用いて低温の再酸化処理を行ってもオーミック接触を確実に確保でき、抵抗温度特性を大幅に向上できることがわかる。

【0022】

【発明の効果】以上のように本発明に係る積層型半導体磁器組成物によれば、半導体磁器のモル比Baサイト/Tiサイトを0.99~1.05とし、かつBaサイトの一部をCaに換算して5~40モル%の範囲でCaに置換するとともに、マンガンMnに換算して0.005~1モル%添加したので、オーミック接触が得られるNi合金の採用

7

を可能にでき、ひいては比抵抗、抵抗温度係数を向上できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による積層型半導体磁器を説明するための断面図である。

【図2】上記実施例の半導体磁器の製造方法を示す分解

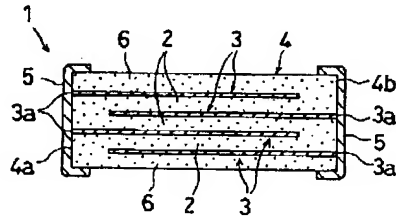
8

斜視図である。

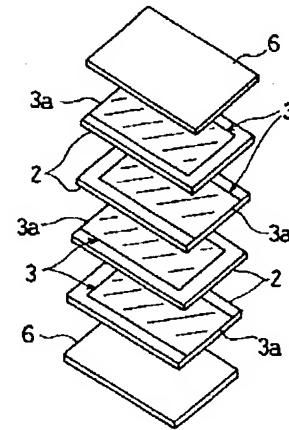
【符号の説明】

- 1 積層型半導体磁器
- 2 半導体セラミック層
- 3 内部電極

【図1】



【図2】



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the semi-conductor porcelain constituent which enabled it to improve a temperature coefficient of resistance while it can perform low-temperature reoxidation processing, as a result can make specific resistance small, without spoiling ohmic contact, in case an electric resistance value adopts nickel system metal especially as an internal electrode about the laminating mold semi-conductor porcelain which has the forward resistance temperature characteristic which changes with temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] The barium titanate system semi-conductor porcelain which has a forward resistance temperature characteristic has the property which resistance increases rapidly above the Curie point, for example, is widely used as the overcurrent-protection component of a circuit, or a component for demagnetization of the Braun-tube frame of television. Moreover, in the above-mentioned semi-conductor porcelain, in order to stop power consumption as much as possible, the request of the reduction in resistance is strong and some which were proposed JP,3-65559,A are one of things corresponding to such a request conventionally. According to this, semi-conductor porcelain with the low resistance in a room temperature and the large standup width of face of the resistivity in a temperature more than the Curie point is obtained, for example. However, conventionally [above-mentioned], with semi-conductor porcelain of the veneer mold by the official report, since a limitation is to enlarge an electrode surface product, resistance is set to 1ohms or more, and it cannot respond to low resistance-ization in recent years.

[0003] As what is replaced with such a veneer mold, the semi-conductor porcelain of a laminating mold is proposed conventionally. By really sintering the layered product which comes to carry out the laminating of the internal electrode to a semi-conductor ceramic layer by turns, and coming to form a sintered compact, according to this laminating mold semi-conductor porcelain, this laminating mold semi-conductor porcelain can increase the electrode surface product and an internal electrode sharply, enables low resistance-ization so much, and can respond to an above-mentioned request

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, it is necessary to adopt the metal excellent in ohmic nature and the thermal resistance at the time of baking as the above-mentioned internal electrode. As such a metal, nickel or nickel system alloy is effective. However, when adopting this nickel metal as an internal electrode, and it calcinates in atmospheric air like the usual veneer mold, there is a problem that an electrode will oxidize. Therefore, in order to avoid oxidation of nickel metal, a ceramic layer and nickel electrode are once calcinated to coincidence in reducing atmosphere, and it is made to perform reoxidation processing at the low temperature which is extent to which nickel does not oxidize after this. However, in case this reoxidation processing is performed, the ohmic contact to a ceramic layer and an internal electrode may not be acquired, there is a problem that resistance rises as a result or a temperature coefficient of resistance gets worse, and the improvement at this point is demanded.

[0005] The purpose of this invention is to offer the laminating mold semi-conductor porcelain constituent which can make resistance small, without spoiling the ohmic contact at the time of adopting nickel system metal as an internal electrode, and performing low-temperature reoxidation processing.

[0006]

[Means for Solving the Problem] When these artificers inquire in order to improve the ohmic contact at the time of performing the above-mentioned reoxidation processing, by specifying the constituent of the ceramic which constitutes semi-conductor porcelain, they hit on an idea for ohmic contact to be improved, as a result for low resistance-ization to be realized, and accomplish this invention.

[0007] Then, this invention is set to the laminating mold semi-conductor porcelain constituent which has the forward resistance temperature characteristic which comes to carry out the laminating of a semi-conductor ceramic layer and internal electrode by turns. While setting the mole-ratio Ba site / Ti site of this semi-conductor porcelain to 0.99-1.05 converting a part of above-mentioned Ba site into calcium and permuting from calcium in [ 5-40 mol ] % It is

characterized by having converted manganese into the above-mentioned semi-conductor porcelain at Mn, and containing in [ 0.005-1 mol ] %.

[0008] Here, the above-mentioned Ba/Ti mole ratio was limited because the standup of resistance was no longer seen when this mole ratio was made less than into 0.99 and reoxidation processing is performed at low temperature, and i because the specific resistance in a room temperature will become high if the above-mentioned mole ratio exceeds 1.05. Moreover, the amount of permutations of calcium was limited because the standup of resistance when it perform reoxidation processing at low temperature, even if this amount exceeded 40-mol % even less than [ 5 mol % ] was no longer seen. Furthermore, it is 0.005 to have limited the content of Above Mn. It is because room temperature specif resistance will become high under by mol % if the standup of resistance is no longer seen and one-mol % is exceede

[0009]  
[Function] Since Mn of the specified quantity was added while according to the laminating mold semi-conductor porcelain constituent concerning this invention setting the mole-ratio Ba site / Ti site of semi-conductor porcelain to 0.99-1.05 and permuting a part of Ba site by calcium, while being able to improve the ohmic contact to the semi-conductor ceramic layer and internal electrode at the time of performing low-temperature reoxidation processing usin nickel system metal and being able to make resistance small as a result, a temperature coefficient of resistance can be improved.

[0010]  
[Example] Hereafter, the example of this invention is explained about drawing. Drawing 1 and drawing 2 are drawin for explaining the laminating mold semi-conductor porcelain constituent by one example of this invention. In drawin 1 is the laminating mold semi-conductor porcelain of this example. It is a rectangular parallelepiped-like thing, and a layered product is formed in the topmost part of this, and the bottom for the ceramic layer 6 as a dummy in piles, and this semi-conductor porcelain 1 really sinters this layered product, it forms a sintered compact 4 and is constituted while it carries out the laminating of the internal electrode 3 which consists of a semi-conductor ceramic layer 2 whi uses barium titanate as a principal component, and a nickel-Pd alloy by turns. This sintered compact 4 carries out elevated-temperature baking of the above-mentioned layered product in a reducing atmosphere, and is formed by performing low-temperature reoxidation processing in air after this.

[0011] Left of the above-mentioned sintered compact 4, Only end side 3a of each above-mentioned internal electrod is exposed to the right end sides 4a and 4b by turns, and other end faces are located inside the ceramic layer 2, and ar laid underground in the sintered compact 4. Moreover, left of the above-mentioned sintered compact 4, Covering formation of the external electrode 5 which consists of Ag is carried out in the right end sides 4a and 4b, and this external electrode 5 is electrically connected to end side 3a of the above-mentioned internal electrode 3.

[0012] And the ceramic layers 2 and 6 of the semi-conductor porcelain 1 convert manganese into the above-mention semi-conductor porcelain at Mn, and are constituted by the constituent which it comes to contain in [ 0.005-1 mol ] % while the mole-ratio Ba site / Ti site has become within the limits of 0.99-1.05, and they convert a part of above-mentioned Ba site into calcium and permute it from calcium in [ 5-40 mol ] %.

[0013] Next, the 1 manufacture approach of the above-mentioned semi-conductor porcelain 1 is explained. First, the are BaCO<sub>3</sub> of a high grade, TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> as a raw material. It prepares and each of these raw materials are prepared as as the following presentations.

(Ba<sub>0.998-X</sub> Ca<sub>X</sub> La<sub>0.002</sub>) After putting in in the pot made from polyethylene and carrying out grinding mixing with pure water and a zirconia ball for 5 hours, it is made to dry and temporary baking of the m TiO<sub>3+y</sub> MnO<sub>2</sub>+0.01SiO<sub>2</sub>X=0.02-0.45Y=0.00002 -0.015m=0.98 - 1.06 above-mentioned raw material is carried out at 1150 degrees C for 2 hours.

[0014] subsequently, this temporary quenching -- an adult is ground again, temporary baking powder is formed, and this temporary baking powder is put into the pot made from polyethylene, and a zirconia ball, a plasticizer, a solution an organic binder, and a dispersant are added to this, it mixes for 16 hours, and the slurry of predetermined viscosity obtained. By the doctor blade method, it is thickness 100 about this slurry. mum It forms in a ceramic green sheet, an this green sheet is pierced in the shape of a strip of paper, and many semi-conductor ceramic layers 2 and 6 are form

[0015] Next, the paste which consists of a nickel-Pd alloy is screen-stenciled on the top face of the above-mentioned semi-conductor ceramic layer 2, and an internal electrode 3 is formed in it. Only end side 3a of this is prolonged to th edge of the ceramic layer 2, and this internal electrode 3 forms other end faces so that it may be located inside.

[0016] Subsequently, as shown in drawing 2 , the above-mentioned ceramic layer 2 and an internal electrode 3 lap by turns, and end side 3a of this internal electrode 3 is the left of the ceramic layer 2, A laminating is carried out so that may expose to a right end edge by turns, and the ceramic layer 6 for dummies is put on the top face of this, and an inferior surface of tongue. This is pressurized and stuck in the direction of a laminating by pressure with a press, a layered product is formed, a cutter cuts this layered product, and, thereby, it is x2.0mm wide 2.3mm long. A dimensi is made. Thereby, only end side 3a of each above-mentioned internal electrode 3 is the left of a layered product, It w expose to a right end side and the remaining end face will be enclosed in a layered product.



[0017] Next, after carrying out heating baking of the above-mentioned layered product at 1350 degrees C for 2 hours the reducing atmosphere of H<sub>2</sub> / 2 = 3% of N, in atmospheric air, it heats by 800 \*\* for 2 hours, and low-temperature reoxidation processing is performed. This obtains a sintered compact 4. To the last, it is the left of this sintered comp 4, After applying Ag paste to the right end sides 4a and 4b, it can be burned, the external electrode 5 is formed and e side 3a of this external electrode 5 and the above-mentioned internal electrode 3 is connected electrically. The laminating mold semi-conductor porcelain 1 which has the forward resistance temperature characteristic of this example by this is manufactured.

[0018]

[Table 1]

	Ba/Ti比	Ca量 (モル%)	Mn量 (モル%)	抵抗値 (Ω)	$\rho_{250}/\rho_{25}$
※	0.98	20	0.05	0.40	0.5
	0.99	20	0.05	0.45	16.5
	1.03	20	0.05	0.68	86.7
	1.05	20	0.05	0.91	50.3
※	1.06	20	0.05	2.01	27.3
※	1.03	2	0.05	0.42	0.2
	1.03	5	0.05	0.43	8.6
	1.03	20	0.05	0.68	86.7
	1.03	40	0.05	0.72	12.5
※	1.03	45	0.05	0.95	0.8
※	1.03	20	0.002	0.42	0.6
	1.03	20	0.005	0.45	13.8
	1.03	20	0.01	0.51	25.8
	1.03	20	0.05	0.68	86.7
	1.03	20	0.5	0.74	51.3
	1.03	20	1.0	0.88	41.3
※	1.03	20	1.5	3.32	19.2

[0019] Table 1 shows the result of the characteristic test which checks the effectiveness of the semi-conductor porcelain 1 of this example and which went to accumulate. This trial changed the Ba/Ti ratio in 0.98-1.06, as shown a table. Moreover, it is the addition of Mn while changing the amount of permutations of calcium in [ 2-45 mol ] % 0.002-1.5 It was made to change in the range of mol %, and many samples were manufactured by the above-mention approach. And ordinary temperature of each of this sample (25 \*\*) Resistivity which can be set (omega) And it carri out by measuring the resistance rate of change ( $\rho_{250}/\rho_{25}$ ) in 0 - 250 \*\*. In addition, front Naka and \* mark show the outside of the range of this invention.

[0020] When a Ba/Ti ratio is set to 0.98 so that clearly also from Table 1, although resistance is as low as 0.4ohms o less, with resistance rate of change, the standup of resistance is not small regarded as 0.5 %. Moreover, when a Ba/T ratio is set to 1.06, room temperature resistance is large with 2.01ohms or more. Furthermore, it is the amount of calcium, Two-mol % And when it considers as 45-mol %, resistance rate of change is as small as 0.2 % and 0.8%, an the standup of resistance is not seen for each sample. It is the amount of Mn further again 0.002 When mol%, there i

no standup of resistance, and it is 1.5 conversely. If mol % is exceeded, the resistivity in a room temperature is large with 3.32 ohms.

[0021] On the other hand, by 0.99-1.05, the amount of calcium is 2-40-mol %, and as for the amount of Mn, by each sample of 0.005-1-mol this invention within the limits it is [ this invention ] %, the resistivity in a room temperature all 0.43-0.91ohm, and 1ohm or less, and, moreover, resistance rate of change of a Ba/Ti ratio is improving with 8.6 - 86.7%. Thus, according to this example, even if it performs low-temperature reoxidation processing using nickel alloy ohmic contact can be secured certainly, and by constituting the presentation of semi-conductor porcelain as mentioned above shows that a resistance temperature characteristic can be improved sharply.

[0022]

[Effect of the Invention] According to the laminating mold semi-conductor porcelain constituent applied to this invention as mentioned above, the mole-ratio Ba site / Ti site of semi-conductor porcelain are set to 0.99-1.05. And while converting a part of Ba site into calcium and permuting by calcium in [ 5-40 mol ] % manganese -- Mn -- converting -- 0.005-1-mol % -- since it added, there is effectiveness which enable adoption of nickel alloy with which ohmic contact is acquired, as a result can improve specific resistance and a temperature coefficient of resistance.

---

[Translation done.]